

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-043618

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
C23C 16/34  
H01L 21/205  
H01S 5/343

(21)Application number : 2000-220454

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 21.07.2000

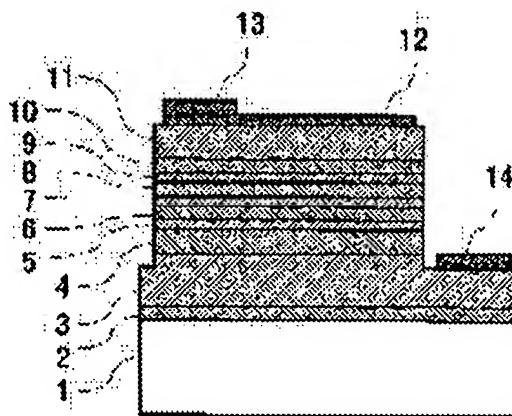
(72)Inventor : TAKEISHI HIDEMI  
KAMEI HIDENORI  
SHINAGAWA SHUICHI

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING NITRIDE SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing an MQW light emitting layer improved in light emitting efficiency by suppressing a deterioration of a well layer and improving crystallinity of a barrier layer, and to provide a method for manufacturing a light emitting element at a low cost by shortening a forming time of the MQW light emitting layer.

**SOLUTION:** The method for manufacturing an MQW light emitting layer comprises the steps of growing parts of barrier layers 6, 8 and 10 while raising the temperature of the layers 6, 8 and 10 after the well layers 5, 7 and 9 are grown, and again repeating temperature raising and lowering steps after the parts of the layers 6, 8 and 10 are grown at a constant temperature. Thus, the MQW having excellent crystallinity and high light emitting efficiency can be formed. Further, the method for manufacturing the light emitting element comprises the steps of growing parts of the barrier layers 6, 8 and 10 while raising the temperatures of the layers 6, 8 and 10 after the well layers 6, 8 and 10 are grown, further accelerating the growth rate in the case of growing the parts of the layers 6, 8 and 10 at a constant



temperature. Thus, a forming time of the MQW light emitting layer can be shortened, and a manufacturing cost of the emitting element can be reduced.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## JPO machine translation of JP-2002-043618

### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the nitride semi-conductor used for optical devices, such as a light emitting diode and a semiconductor laser diode.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nitride semi-conductor expressed with AlGaInN which contains N etc. as a 5 group element including aluminum, Ga, In, etc. as an III group element is used abundantly as a semiconductor material the luminescence device of the light, and for elevated-temperature actuation electron devices, and utilization is progressing in the field of blue, green light emitting diode, and the laser diode of a purple-blue color.

[0003] manufacture of the light emitting device using this nitride semi-conductor -- setting -- organic metal vapor growth (MOCVD) -- it is in use in these days to grow up a nitride semi-conductor thin film crystal by law. This approach is organometallic compound gas () as material gas of an III group element within [ in which the substrate which consists of sapphire, SiC, GaN, etc. was installed ] a reaction. [ trimethylgallium ] (It is hereafter called "TMG" for short.) Trimethylaluminum (it is hereafter called "TMA" for short.) Trimethylindium (it is hereafter called "TMI" for short.) etc. -- ammonia, a hydrazine, etc. are supplied as material gas of V group element, substrate temperature is held at an about 700 degrees C - 1100 degrees C elevated temperature, n type layer, a luminous layer, and p type layer are grown up on a substrate, and laminating formation of these is carried out At the time of growth of n type layer, it considers as n mold impurity material gas, and magnesium cyclopentadienyl (Cp<sub>2</sub>Mg), dimethyl zinc (Zn<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)), etc. grow up a mono silane (SiH<sub>4</sub>), germane (GeH<sub>4</sub>), etc. into the material gas and coincidence of an III group element with a sink as p mold impurity material gas at the time of growth of p type layer.

[0004] And a light emitting device can be obtained by forming n lateral electrode and p lateral electrode in each of the front face of n type layer, and the front face of p type layer after this growth formation, and dissociating in the shape of a chip.

[0005] Although the double hetero structure which put this by the large cladding layer of bandgap energy from the luminous layer, and the quantum well structure formed by film from which a quantum size effect produces a luminous layer further are generally used using InGaN which adjusted the presentation of In so that it may become desired

luminescence wavelength, the quantum well structure of a luminous layer where luminous efficiency is high is more in use recently.

[0006] This quantum well structure is formed by putting the small layer of the bandgap energy called a well layer in a layer with larger bandgap energy than a well layer.

[0007] Moreover, the multiplex quantum well (MQW) with luminous efficiency higher than the single quantum well the number of well layers is [ quantum well ] one It is formed by carrying out the laminating of the well layer which consists of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ), and the barrier layer which consists of  $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$  ( $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq y+z < 1$ ,  $x > y$ ) by turns, and is divided roughly into the following three kinds as the production approach of the conventional MQW.

[0008] The first Prior art is indicated by JP, 10-12922, A. This is a nitride semi-conductor light emitting device which consists of MQW which carried out the laminating of the well layer which consists of a barrier layer which consists of  $\text{AlGaN}$ , and  $\text{InGaN}$  by turns, after it carries out the laminating of the buffer layer which consists of  $\text{AlN}$  on silicon on sapphire, and the  $\text{GaN}$  layer which doped Si one by one using an MOCVD system, carries out the laminating of the luminous layer which consists of MQW, and carries out the laminating of the cladding layer and contact layer which doped Mg on it one by one.

[0009] About the growth approach of MQW in this light emitting device Substrate temperature is first held at 1100 degrees C.  $\text{N}_2$  or  $\text{H}_2$ , ammonia, TMG, A barrier layer with a thickness of 50Å which introduces TMA and consists of aluminum0.05Ga0.95N is formed. Then, substrate temperature is lowered to 800 degrees C, and is held,  $\text{N}_2$  or  $\text{H}_2$ , ammonia, and TMG and TMI are supplied, and a well layer with a thickness of 50Å it is thin from  $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$  by which silicon and zinc were doped is formed. And said barrier layer and said well layer are grown up by turns, and the luminous layer which the whole thickness becomes from MQW which is 0.055 micrometers is formed. At this time, the barrier layer is made the same as the growth rate of a well layer.

[0010] With this structure, since MQW which becomes a luminous layer from the strained layer superlattice of a well layer and a barrier layer is used, little good crystal of a rearrangement can be obtained and it is shown that the luminous efficiency of a nitride semi-conductor light emitting device improves.

[0011] The second Prior art is indicated by JP, 10-135514, A. In the growth approach of MQW of said light emitting device, this holds substrate temperature at 900 degrees C, and forms the barrier layer which introduces  $\text{N}_2$ , TMG, and ammonia and consists of  $\text{GaN}$  with a thickness of 3.5nm. Next, the well layer which holds substrate temperature at 750 degrees C, introduces TMI other than  $\text{N}_2$ , TMG, and ammonia, and consists of  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$  with a thickness of 3.5nm is formed. And said barrier layer and said well layer are grown up by turns, and five-layer a barrier layer and a well layer are formed. Furthermore, substrate temperature is held at 900 degrees C, and the best barrier layer which consists of 14nm  $\text{GaN}$  is formed on the 5th step of quantum well layer. At this time, the barrier layer is made the same as the growth rate of a well layer.

[0012] With this structure, it is shown by by making into a barrier layer the layer of the side which touches the  $\text{GaN}$  layer of Si dope, and the cladding layer of Mg dope, and making thickness of each barrier layer into homogeneity that the wavelength shift of the light which emits light can be prevented. The third Prior art is indicated by JP, 11-224972, A. In the growth approach of MQW of said light emitting device, this holds

substrate temperature at 750 degrees C, and forms the well layer which consists of  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  by 25Å thickness. Next, the barrier layer which consists of  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  at the substrate temperature same only by changing the mole ratio of TMI is formed by 50Å thickness. This actuation is repeated 13 times, finally a well layer is formed, and the barrier layer which consists of multiplex quantum well structure where the total thickness is 0.1 micrometers is formed. At this time, the barrier layer is made the same as the growth rate of a well layer.

[0013] In this example, when a barrier layer is formed as InGaN with a larger band gap than a well layer and the barrier layer which consists of InGaN is formed on a well layer, since it is hard coming to generate a crack in the cladding layer above MQW since the crystal is soft as compared with GaN or an AlGaIn crystal, and the barrier layer which consists of InGaN can thicken said cladding layer, it is shown that it is effective in quality improvement of the semiconductor laser which especially consists of a nitride semiconductor.

[0014] Moreover, since a barrier layer can also grow at the temperature with same well layer and barrier layer in InGaIn, crystalline good MQW can be formed since decomposition of the well layer formed previously is controlled and a well layer and a barrier layer can be grown up continuously, it is shown that the growth time amount of MQW can also be shortened.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the following troubles in the above formation approaches of MQW.

[0016] First, since a well layer decomposes in the process which carries out a temperature up to the substrate temperature (1100 degrees C) into which the barrier layer which consists of AlGaIn is grown up, it is [ after growing up the well layer which consists of InGaIn in the first Prior art ] difficult [ it ] to grow up the crystalline outstanding well layer.

[0017] Next, since decomposition of a well layer occurs at least in the process which carries out a temperature up to the substrate temperature (900 degrees C) into which the barrier layer which consists of GaN is grown up, it is [ after growing up the well layer which consists of InGaIn also in the second Prior art ] difficult [ it ] to grow up the crystalline outstanding well layer.

[0018] Since the substrate temperature into which a well layer and a barrier layer are grown up in the third Prior art on the other hand is the same, there is little decomposition of a well layer. However, in MQW, in order for a barrier layer to function enough, it is necessary to make a barrier layer sufficiently low In presentation as compared with a well layer. It is difficult for In presentation of a barrier layer to be 0.01 and to control such a low In presentation by this example.

[0019] Moreover, InGaIn of said barrier layer is a crystal near GaN substantially. From this, in order to make the barrier layer which is a crystal near GaN grow at the same substrate temperature (750 degrees C) as a well layer, the crystallinity of a barrier layer worsens as compared with the case where it grows up near 1100 degree C of Prior art 1.

[0020] Thus, by the manufacture approach of the conventional MQW, when the substrate temperature into which a barrier layer is grown up a sake [ on the crystal disposition of a barrier layer ] was raised rather than the substrate temperature into which a well layer is grown up, the well layer deteriorated, and when the barrier layer and the well layer were

grown up at the same substrate temperature, the crystallinity of a barrier layer became inadequate, and there was a problem that the quality of MQW deteriorated.

[0021] Moreover, in order to produce quality MQW, it is necessary to form a barrier layer thickly as compared with a well layer. When the periodicity of the case where a barrier layer is thickened, or MQW was increased, growth time amount became long and the manufacturing cost of MQW became high, by the approach of growing up a barrier layer and a well layer with the same growth rate, there was a problem that the crystallinity of MQW fell, so that it might be common in said three Prior arts.

[0022] The technical problem which should be solved in this invention is controlling degradation of a well layer and raising the crystallinity of a barrier layer, and is offering the manufacture approach of the light emitting device which is offering the manufacture approach of MQW whose luminous efficiency's improved from the nitride semi-conductor which reduced the manufacturing cost by shortening of the formation time amount of MQW.

[0023]

[Means for Solving the Problem] this invention persons considered wholeheartedly the manufacture approach (especially substrate temperature, a growth rate, the hydrogen concentration of an ambient atmosphere, and a V/III ratio) of MQW. Consequently, after growing up the Ido \*\* at the substrate temperature suitable for growth of a well layer It is a part of barrier layer (it is hereafter called "a barrier layer A" for short.), carrying out the temperature up of the substrate. It grows up and is a part of barrier layer (it is hereafter called "a barrier layer B" for short.) at the substrate temperature of abbreviation regularity after a temperature up further. After growing up, by lowering substrate temperature to the temperature into which a well layer is grown up, and repeating the process of growing up a well layer, it excelled in crystallinity and found out that a MQW luminous layer with high luminous efficiency could be formed.

[0024] Next, when growing up a barrier layer B, it found out that the crystallinity of a barrier layer B was improvable making hydrogen concentration of an ambient atmosphere higher than the case where a barrier layer A is grown up, and by making a V/III ratio into a twist, when growing up a barrier layer A.

[0025] Moreover, the thing made to grow up with a growth rate quicker than a well layer and a barrier layer A in case a barrier layer B is grown up, Also in case the temperature was lowered to the substrate temperature into which a well layer is grown up after growing up a barrier layer B, when a barrier layer was thick, or even when there was much periodicity of MQW, the formation time amount of MQW found out that it could be shortened further by adding the process into which a part of barrier layer is grown up at least.

[0026] According to such a configuration, while decomposition of a well layer can be controlled at the time of formation of MQW, the crystallinity of a barrier layer can be raised and it becomes possible to produce a MQW luminous layer with high luminous efficiency. Moreover, since the formation time amount of a MQW luminous layer can be shortened, it becomes possible to reduce the manufacturing cost of the light emitting device which consists of a nitride semi-conductor.

[0027]

[Embodiment of the Invention] The well layer to which invention according to claim 1 consists of a nitride semi-conductor on a substrate, The barrier layer which bandgap

energy becomes from a large nitride semi-conductor rather than said well layer, The 1st process into which it is the approach of manufacturing the nitride semi-conductor which has the multiplex quantum well structure which carried out the laminating by turns, and said well layer is grown up at the 1st substrate temperature, The 2nd process into which said barrier layer is grown up while carrying out a temperature up toward the 2nd substrate temperature higher than said 1st substrate temperature from said 1st substrate temperature, It is the manufacture approach of the nitride semi-conductor characterized by forming a multiplex quantum well by repeating in order the 3rd process lowered from said 2nd substrate temperature to said 1st substrate temperature.

[0028] From immediately after growth of a well layer, since this approach grows up a barrier layer, carrying out a temperature up, while it can control decomposition of the well layer which consists of InGaN at the time of a temperature up, it has an operation that the crystallinity of a barrier layer can be raised.

[0029] After invention according to claim 2 grew up said barrier layer according to said 2nd process, It is the manufacture approach of the nitride semi-conductor according to claim 1 characterized by establishing the 4th process into which said barrier layer is further grown up at the substrate temperature which maintained said 2nd substrate temperature at abbreviation regularity before said 3rd process. In the condition of having held at substrate temperature higher than the substrate temperature into which a well layer is grown up, since a part of barrier layer is grown up, it has an operation that the crystallinity of a barrier layer can be raised further.

[0030] The growth rate in a part of growth [ at least ] of said barrier layer in said 4th process invention according to claim 3 It is the manufacture approach of the nitride semi-conductor according to claim 2 characterized by being larger than the growth rate of said barrier layer in said 2nd process. Since MQW with much a thick barrier layer and periodicity can be grown up relatively in a short time and the total growth time amount of MQW can be shortened rather than a well layer, it has an operation that the manufacturing cost of the nitride semi-conductor which consists of MQW can be reduced.

[0031] The hydrogen concentration in an ambient atmosphere [ / at a part of time / at least / of growth of said barrier layer in said 4th process ] invention according to claim 4 By being the manufacture approach of the nitride semi-conductor according to claim 2 characterized by being larger than the hydrogen concentration in the ambient atmosphere at the time of growth of said barrier layer in said 2nd process, and raising hydrogen concentration at said 4th process The migration of the atom on the front face of a substrate is promoted, and it has an operation that the crystallinity of a barrier layer can be raised further.

[0032] The ratio (it is called a V/III ratio below) of the amount of V group feeding to the amount [ / at a part of time / at least / of growth of said barrier layer in said 4th process ] of III group feeding invention according to claim 5 It is the manufacture approach of the nitride semi-conductor according to claim 2 characterized by being smaller than the V/III ratio at the time of growth of said barrier layer in said 2nd process. In case a barrier layer B is grown up, it has an operation that the amount of supply of ammonia can be reduced sharply, without worsening the crystallinity of a barrier layer B, and the manufacturing cost of the nitride semi-conductor which consists of MQW can be reduced.

[0033] Said well layer invention according to claim 6  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  It is ( $0 < x < 1$ ) [ however,

J). Said barrier layer  $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$  It is the manufacture approach of a nitride semiconductor given in either to claims 1-5 characterized by being however, ( $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq y+z < 1$ ,  $x > y$ ). MQW can be improved in quality by limiting the nitride semiconductor material which constitutes a well layer and a barrier layer to the above-mentioned ingredient, and it has an operation that the nitride semiconductor which consists of MQW which was excellent in the optical property is producible.

[0034] Invention according to claim 7 is the manufacture approach of the nitride semiconductor according to claim 6 characterized by said barrier layer being GaN, can raise the crystallinity of a barrier layer further and has an operation that the nitride semiconductor which consists of MQW which was excellent in the optical property is producible.

[0035] Said 1st substrate temperature of invention according to claim 8 is 500 degrees C - 900 degrees C. It is the manufacture approach of a nitride semiconductor given in either to claims 1-7 characterized by said 2nd substrate temperature being 800 degrees C - 1200 degrees C. By limiting said 1st substrate temperature and said 2nd substrate temperature to the above-mentioned range, it has an operation that the crystalline outstanding well layer and the crystalline outstanding barrier layer are producible.

[0036] Invention according to claim 9 is the manufacture approach of a nitride semiconductor given in either to claims 6-8 to which the amount of Ga feeding at the time of growth initiation of said barrier layer is characterized by being fewer than the amount of Ga feeding at the time of growth of said well layer, and while it can control degradation of a well layer, it has an operation that the crystallinity of a barrier layer can be raised.

[0037] Invention according to claim 10 is set at said a part of 2nd process [ at least ] in said 3rd process. By being the manufacture approach of a nitride semiconductor given in either to claims 1-9 characterized by growing up said barrier layer, and growing up a part of barrier layer also at the time of a temperature fall Even when making [ many ] periodicity of the case where especially a barrier layer is thickened, or MQW, the formation time amount of MQW can be shortened, and it has the operation which reduces the manufacturing cost of the nitride semiconductor which consists of MQW that things can be carried out.

[0038] As for invention according to claim 11, said substrate contains sapphire or SiC. The buffer layer containing a nitride semiconductor is formed on said substrate at low-temperature substrate temperature from said 1st substrate temperature. It is the manufacture approach of a nitride semiconductor given in either to claims 1-10 characterized by forming the substrate layer containing a nitride semiconductor on said buffer layer, and forming said multiplex quantum well on said substrate layer. A substrate layer with high crystallinity is producible, and since MQW grown up on it can be improved in quality, it has an operation that the luminous efficiency of a nitride semiconductor light emitting device with the luminous layer which consists of MQW can be raised.

[0039] As for invention according to claim 12, said substrate forms the substrate layer which contains a nitride semiconductor on said substrate including a nitride semiconductor. It is the manufacture approach of a nitride semiconductor given in either to claims 1-10 characterized by forming said multiplex quantum well on said substrate layer. A substrate layer with still higher crystallinity is producible, and since MQW grown up on it can be improved in quality, it has an operation that the luminous



efficiency of a nitride semi-conductor light emitting device with the luminous layer which consists of MQW can be raised.

[0040] Invention according to claim 13 can produce the substrate layer which has still higher crystallinity since it is the manufacture approach of the nitride semi-conductor according to claim 12 characterized by said substrate being GaN and a substrate and said substrate layer are the same ingredients, and since it can improve in quality MQW grown up on it, it has an operation that the luminous efficiency of a nitride semi-conductor light emitting device with the luminous layer which consists of MQW can be raised.

[0041] Below, the example of the gestalt of operation of this invention is explained, referring to a drawing.

[0042] The sectional view showing the layer structure of the nitride semi-conductor light emitting device which becomes drawing 1 from MQW concerning the gestalt of 1 operation of this invention is shown.

[0043] The laminating of the buffer layer 2 which consists of GaN on the substrate 1 with which this light emitting device consists of sapphire, 1st n mold cladding layer 3 which consists of GaN, 2nd n mold cladding layer 4 which consists of AlGaIn, the MQW layer (5-10) into which the barrier layer 6 which consists of a well layer 5 which consists of InGaIn, and GaIn was grown up by turns, and the p mold cladding layer 11 which consists of AlGaIn is carried out to order. Moreover, the translucency electrode 12 and the p lateral electrode 13 are formed in the front face of p mold cladding layer 11 in order, and the n lateral electrode 14 is formed in the front face of 1st n mold cladding layer 3.

[0044] MQW in this light emitting device -- MOCVD -- it is produced by the following approaches using law.

[0045] First, the substrate 1 which consists of sapphire washed enough is inserted in within a reaction, a substrate 1 is heated for nitrogen and hydrogen for 10 minutes at about 1050 degrees C with a sink within a reaction, and the front face of a substrate 1 is cleaned to it.

[0046] Next, the temperature of a substrate 1 is dropped to 550 degrees C, nitrogen, TMG, and ammonia are poured, respectively, and the GaIn buffer layer 2 is formed on a substrate 1. After forming a buffer layer 2, the temperature up of the temperature of a substrate 1 is carried out to 1050 degrees C with a sink, nitrogen and ammonia are set for each under this temperature, nitrogen, hydrogen, TMG, ammonia, and SiH<sub>4</sub> are passed, respectively, and the 1st n mold GaIn cladding layer 3 is formed. After forming the 1st n mold GaIn cladding layer 3, succeedingly, in 1050 degrees C, nitrogen, hydrogen, TMG and TMA, and ammonia are poured, respectively, and the 2nd n mold AlGaIn cladding layer 4 is formed.

[0047] Next, each supply of hydrogen, and TMG and TMA is stopped, the temperature of a substrate 1 is lowered to 750 degrees C, nitrogen, TMG and TMI, and ammonia are poured, respectively, and the well layer 5 which consists of InGaIn is formed.

[0048] Then, only supply of TMI is stopped, a barrier layer A is formed succeedingly, carrying out the temperature up of the substrate temperature from 750 degrees C to 1050 degrees C, a barrier layer B is formed for nitrogen, hydrogen, TMG, and ammonia with a sink in 1050 more degrees C, respectively, a barrier layer A and a barrier layer B are doubled, and it considers as a barrier layer 6. Next, the temperature of a stop and a substrate 1 is lowered for supply of hydrogen and TMG to 750 degrees C. The rest repeats the same procedure as the well layer 5 and a barrier layer 6, carries out the

laminating of the well layer 7, a barrier layer 8, the well layer 9, and the barrier layer 10 one by one, and forms MQW. According to this approach, while decomposition of a well layer can be controlled, the crystallinity of a barrier layer can be raised.

[0049] As for the growth rate of a barrier layer B, according to this invention persons' knowledge, it is desirable to make it larger than the growth rate of a barrier layer A. Specifically, it is desirable that the growth rate of a barrier layer B is 0.1 micrometer/h - 10 micrometer/h to the growth rate of a barrier layer A being 0.01 micrometer/h - 0.5 micrometer/h. If the growth rate of a barrier layer B is smaller than h in 0.1 micrometers /, formation of MQW will take time amount too much, and if larger than 10 micrometer/h, the crystallinity of a barrier layer B will get worse. Since the growth rate in an elevated temperature (outline constant temperature) becomes large by forming the thickness of a barrier layer thickly as compared with a well layer, and considering as a growth rate higher than a barrier layer A especially at the time of growth of a barrier layer B When thickening a barrier layer at the same time the crystallinity of a barrier layer improves, or when increasing the periodicity of MQW, growth time amount can be shortened conventionally and the manufacturing cost of the nitride semi-conductor which consists of MQW can be reduced.

[0050] Next, as for the hydrogen concentration of the ambient atmosphere at the time of growth of a barrier layer B, it is desirable to make it higher than the hydrogen concentration of the ambient atmosphere at the time of growth of a barrier layer A. Specifically, 5% - 70% of the hydrogen concentration of the ambient atmosphere at the time of growth of a barrier layer B is desirable to the hydrogen concentration of the ambient atmosphere at the time of growth of a barrier layer A being 0% - 5%. Here, hydrogen concentration is the capacity factor of hydrogen gas. When the hydrogen concentration of the ambient atmosphere at the time of growth of a barrier layer B is lower than 5%, the crystallinity of a barrier layer B gets worse and homogeneity, such as thickness in a substrate side, gets worse at 70% or more.

[0051] In a barrier layer A, since it becomes important to control decomposition of a well layer, decomposition of a well layer is suppressed for the one where the hydrogen concentration of the ambient atmosphere at the time of growth of a barrier layer is lower. On the other hand, since it becomes important to raise the crystallinity of a barrier layer, by raising the hydrogen concentration of the ambient atmosphere at the time of growth from a barrier layer A at an elevated temperature (1050 degrees C), a barrier layer B can promote the migration on the front face of growth, and can raise the crystallinity of a barrier layer.

[0052] Next, as for the V/III ratio at the time of growth of a barrier layer B, it is desirable to make it smaller than the V/III ratio at the time of growth of a barrier layer A. As for the V/III ratio of a barrier layer B, specifically,  $5 \times 10^2$  to  $1 \times 10^4$  is desirable to the V/III ratio of a barrier layer A being  $1 \times 10^4$  to  $2 \times 10^5$ . When the V/III ratio of a barrier layer B is smaller than  $5 \times 10^2$ , if it becomes easy to generate a pit etc. with the lack of a nitrogen partial pressure on the front face of growth at the time of growth of a barrier layer B and becomes  $1 \times 10^4$  or more, when the polarity on the front face of growth serves as a nitrogen side, surface MOFOROGI of a barrier layer B will come to get worse.

[0053] Next, it is desirable to set the well layer of MQW to  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < y$ ), and for a barrier layer to set it as  $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$  ( $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq y+z < 1$ ,  $x > y$ ). Since the crystallinity of a barrier layer can also be raised while degradation of a well layer is

controlled by using the ingredient of a barrier layer as a nitride semi-conductor ( $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq y+z < 1$ ,  $x > y$ ), i.e.,  $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$ , since a part of barrier layer is grown up carrying out a temperature up immediately after growth of a well layer, the nitride semi-conductor which consists of MQW which was excellent in the luminescence property is producible.

[0054] Moreover, GaN, then the crystallinity of a barrier layer can be further raised for a barrier layer.

[0055] Next, about substrate temperature, a well layer has the desirable range of 500 degrees C - 900 degrees C. In a well layer, since decomposition occurs at the time of growth, if higher than 900 degrees C, decomposition of InGaN will be promoted, and if a well layer will hardly grow and is lower than 500 degrees C, the crystallinity of a well layer will worsen. On the other hand, the substrate temperature after a temperature up has 800 degrees C - desirable 1200 degrees C. Although the crystallinity of a barrier layer improves, if the one where substrate temperature is higher is higher than 1200 degrees C, the surface dry area of a wafer occurs, the load to the source of substrate heating of an MOCVD system also becomes large, and it is not desirable. Moreover, if substrate temperature is lower than 800 degrees C, a barrier layer with sufficient crystallinity cannot be grown up.

[0056] Next, as for the amount of Ga feeding at the time of growth initiation of a barrier layer A at least, it is desirable to make it fewer than the amount of Ga feeding of a well layer. Specifically, the TMG amount of supply at the time of growth initiation of a barrier layer A has the amount of desirable -4micromol/by 0.4micromol/to the TMG amount of supply at the time of well layer growth being a part for -10micromol/by 2micromol/. If the TMG amount of supply at the time of growth initiation of a barrier layer A is smaller than a part for 0.4micromol/, in case a barrier layer A will be grown up, it becomes difficult to control decomposition of a well layer, and if larger than a part for 4micromol/, the crystallinity of a barrier layer A will get worse. Although decomposition of a well layer becomes that it is easy to be controlled, since a barrier layer is made to grow with a comparatively quick growth rate at low temperature when this increases the TMG amount of supply of a barrier layer A, it is for the crystallinity of a barrier layer to get worse more.

[0057] Moreover, in case a barrier layer A is grown up carrying out the temperature up of the substrate temperature, the growth rate of a barrier layer A can also be gradually sped up with the rise of substrate temperature. In this case, the amount of Ga-feeding is a part for -4micromol/by 0.4micromol/, and can be considered as a part for -100micromol/by 20micromol/just before growth termination of a barrier layer A the growth initiation early stages of a barrier layer A.

[0058] Next, also in case substrate temperature is lowered to the temperature into which a well layer is grown up after growing up a barrier layer at substrate temperature higher than the substrate temperature into which a well layer is grown up, it is desirable to grow up a part of barrier layer at least in respect of growth time amount compaction. At the time of said temperature fall, since the effect (crystalline degradation) on a well layer decreases as compared with the time of the temperature up after well layer growth, there is an advantage that a growth rate is made early, as compared with the time of said temperature up. In addition, since it is clear, it can also already make a growth rate late gradually for the growth rate at the time of temperature fall initiation that the elevated

temperature of the crystallinity of a barrier layer is better with the fall of a comb and temperature. Thereby, the growth time amount of MQW is shortened, the manufacturing cost of the nitride semi-conductor which consists of a MQW luminous layer is reduced, and the thing of it can be carried out.

[0059] Next, since the quality of a substrate of MQW which the substrate layer which has high crystallinity by carrying out the laminating of the buffer layer on it, and growing up the substrate layer which consists of a nitride semi-conductor further using sapphire or SiC can be grown up, and is grown up on it improves, it can raise the luminous efficiency of the nitride semi-conductor which consists of MQW.

[0060] Furthermore, a substrate can be used as a nitride semi-conductor substrate. Thereby, the lattice constant difference and coefficient-of-thermal-expansion difference of a substrate and a substrate layer can be reduced conventionally, and the crystallinity of the substrate layer which consists of a nitride semi-conductor can be raised further. Since the quality of MQW grown up on said substrate layer improves further by this, the luminous efficiency of the nitride semi-conductor which consists of MQW can be raised.

[0061] Moreover, generally GaN is used, a substrate and a substrate layer serve as the same ingredient by setting a substrate to GaN, and since the substrate layer of MQW can grow the substrate layer which was further excellent in crystallinity, it can raise further the quality of MQW which carries out a laminating on it, and can raise the luminous efficiency of the nitride semi-conductor which consists of MQW.

[0062] The GaN laminated circuit board which carried out the laminating of the GaN of a thick film may be used on substrates, such as sapphire, SiC, and GaAs, besides the above, and even if it uses as a substrate what carried out patterning with the mask of SiO<sub>2</sub> grade on the aforementioned GaN laminated circuit board or the aforementioned nitride semi-conductor substrate, the luminous efficiency of the nitride semi-conductor which consists of MQW similarly can be raised.

[0063]

[Example] It explains referring to a drawing hereafter about the example of the manufacture approach of a gallium nitride system compound semiconductor with the MQW structure of this invention.

[0064] (Example 1) Drawing 2 is a sectional view showing the layer structure of the nitride semi-conductor which consists of MQW concerning the example 1 of this invention, and drawing 3 is drawing showing the growth profile (substrate temperature, a growth rate, hydrogen concentration, ammonia flow rate) of the nitride semi-conductor which consists of MQW concerning the example 1 of this invention.

[0065] first, after laying the substrate 1 of the sapphire to which the mirror plane was made in the front face in the substrate electrode holder within [ reaction ] an MOCVD system, dirt and moisture, such as the organic substance adhering to the front face of a substrate 1, were removed by keeping the temperature of a substrate 1 at 1000 degrees C, coming nitrogen out of 5l. a part for /and hydrogen by 5l./, and heating a substrate 1 for 10 minutes with a sink.

[0066] next, the temperature of a substrate 1 was dropped even at 550 degrees C, and as carrier gas, nitrogen was come out of a part for 16l./, ammonia was come out of 4l. a part for /and TMG by 40micromol/, it supplied, and the buffer layer 2 which consists of GaN was grown up by the thickness of 25nm.

[0067] next, after stopping only supply of TMG and carrying out the temperature up of

the temperature of a substrate 1 to 1050 degrees C, the substrate layer 22 which comes out of 4l. a part for /and TMG by 80micromol/with a sink by part for part [ for 13l./of each ] and 3l./, supplies ammonia, and consists nitrogen and hydrogen of GaN of undoping was grown up by the thickness of 2 micrometers as carrier gas.

[0068] After growing up the substrate layer 22, the temperature of a stop and a substrate 1 drops even 750 degrees C, and supply of TMG is maintained to this temperature. as carrier gas, nitrogen was come out of 14l. a part for /and ammonia, 6l. a part for /and TMG were come out of a part for 4micromol/, and TMI by 5micromol/, it supplied, and the well layer 5 of the quantum well structure which consists of In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N of undoping was grown up by the thickness of 2nm.

[0069] After growing up the well layer 5, as a stop and carrier gas, supply 14l. a part for /and ammonia by part for 6l./, and TMG is supplied [ supply of TMI ] for nitrogen by part for 2micromol/. GaN (barrier layer A) of undoping is succeedingly grown up by the thickness of 3nm, turning and carrying out the temperature up of the temperature of a substrate 1 to 1050 degrees C. When the temperature of a substrate 1 amounts to 1050 degrees C, respectively nitrogen and hydrogen by part for part [ for 15l./], and 3l./as carrier gas with a sink it came out of 2l. a part for /and TMG by 40micromol/, ammonia was supplied, and GaN (barrier layer B) of undoping was succeedingly grown up by the thickness of 12nm. In this way, the barrier layer 6 with a thickness of 15nm it is thin from GaN of undoping was formed. And the well layer 7, the barrier layer 8, the well layer 9, and the barrier layer 10 were formed as carrier gas by dropping nitrogen to a part for 19l./, and ammonia's dropping substrate temperature even at 750 degrees C again with a sink by part for 1l./, and repeating the same procedure as the process of the well layer 5 and a barrier layer 6.

[0070] after growing up a barrier layer 10, the temperature of a substrate 1 was kept at 1050 degrees C, and 100nm of cap layers 23 which come out of 4l. a part for /and TMG by 80micromol/with a sink by part for part [ for 13l./of each ] and 3l./, supply ammonia, and consist nitrogen and hydrogen of GaN of undoping was succeedingly grown up as carrier gas.

[0071] Thus, MQW which consists of a three-layer well layer was formed, and it considered as the sample 1.

[0072] In the process which forms MQW in the manufacture approach of the above-mentioned example 1 (Example 1 of a comparison) After growing up the substrate layer 22, drop the temperature of a stop and a substrate 1 even at 750 degrees C, and supply of TMG is set at 750 degrees C. as carrier gas, nitrogen was come out of 14l. a part for /and ammonia, 6l. a part for /and TMG were come out of a part for 4micromol/, and TMI by 5micromol/, it supplied, and the well layer 5 of the single quantum well structure which consists of In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N of undoping was grown up by the thickness of 2nm. Next, substrate temperature was held with 750 degrees C, was made into carrier gas, with the sink, ammonia was supplied by part for 14l./, and it supplied 6l. a part for /and TMG for nitrogen by part for 2micromol/, grew up GaN of undoping by the thickness of 15nm, and was made into the barrier layer 6.

[0073] Henceforth, the well layer 7, the barrier layer 8, the well layer 9, and the barrier layer 10 were formed one by one by repeating the same procedure as the process of the well layer 5 and a barrier layer 6.

[0074] next -- as carrier gas -- a part for 14l./is carried out for nitrogen, and the

temperature up of the temperature of a substrate 1 is carried out for ammonia to 1050 degrees C with a sink by part for 1l./-- making -- after a temperature up -- as carrier gas, nitrogen and hydrogen were come out of 4l. a part for /and TMG by 80micromol/with the sink by part for part [ for 13l./of each ], and 3l./, ammonia was supplied, and 100nm laminating of the cap layer 23 was carried out.

[0075] Thus, MQW which consists of a three-layer well layer of the same structure as an example 1 was formed, and it considered as the sample 2.

[0076] First, the optical property was compared using the photoluminescence (PL) measuring device about the sample 1 of an example 1, and the sample 2 of the example 1 of a comparison. The excitation light used for PL measuring device is helium-Cd laser (wavelength of 325nm), and excitation reinforcement was set to 10mW.

[0077] Drawing 4 is drawing showing the photoluminescence spectrum of a sample 1 and a sample 2. The PL spectrum 31 of a sample 1 was about 4 times the luminescence reinforcement of this as compared with the PL spectrum 32 of a sample 2. Since the direction of a sample 1 grew the barrier layer at higher temperature, and the crystallinity of MQW improved, this is considered. Moreover, the growth time amount of MQW of a sample 1 has been shortened for about 30 minutes rather than the sample 2 by raising the growth rate of a barrier layer 20 times after a temperature up (constant temperature of 1050 degrees C).

[0078] (Example 2) It explains, referring to drawing 1 about the manufacture approach of the light emitting device using the nitride semi-conductor which is the 2nd example of this invention.

[0079] first, after laying the substrate 1 of the sapphire to which the mirror plane was made in the front face in the substrate electrode holder within [ reaction ] an MOCVD system, dirt and moisture, such as the organic substance adhering to the front face of a substrate 1, were removed by keeping the temperature of a substrate 1 at 1000 degrees C, coming nitrogen out of 5l. a part for /and hydrogen by 5l./, and heating a substrate for 10 minutes with a sink.

[0080] next, the temperature of a substrate 1 was dropped even at 550 degrees C, and the buffer layer 2 which comes out of 4l. a part for /and TMG by 40micromol/with a sink by part for 16l./, supplies ammonia, and consists nitrogen of GaN of undoping was grown up by the thickness of 25nm as carrier gas.

[0081] After stopping supply of TMG and carrying out a temperature up to 1050 degrees C, respectively nitrogen and hydrogen by part for part [ for 13l./], and 3l./as carrier gas next, with a sink it came out by ten cc/, SiH<sub>4</sub> of the part 10 ppm dilution [ ammonia ] of 4l. a part for /and TMG for 80micromol/was supplied, and 1st n mold cladding layer 3 which consists of GaN which doped Si was grown up by the thickness of 2 micrometers.

[0082] The temperature of a substrate 1 is kept at 1050 degrees C after growing up 1st n mold cladding layer 3. Respectively nitrogen and hydrogen by part for part [ for 15l./], and 3l./as carrier gas with a sink ammonia was come out of a part for 2l./, TMG was come out of a part for 40micromol/, and TMA by 3micromol/, it supplied, and 2nd n mold cladding layer 4 which consists of aluminum<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N of undoping was grown up by the thickness of 20nm.

[0083] Drop supply of TMG and SiH<sub>4</sub> by the stop after growing up 2nd n mold cladding layer 4, drop substrate temperature even at 750 degrees C, and it sets at 750 degrees C. as carrier gas, nitrogen was come out of ammonia by part for 14l./, 6l. a part for /and TMG

were come out of a part for 4micromol/, and TMI by 5micromol/with the sink, it supplied, and the well layer 5 of the quantum well structure which consists of  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  of undoping was grown up by the thickness of 2nm.

[0084] After growing up the well layer 5, as a stop and carrier gas, supply 14l. a part for /and ammonia by part for 6l./, and TMG is supplied [ supply of TMI ] for nitrogen by part for 2micromol/. GaN (barrier layer A) of undoping is succeedingly grown up by the thickness of 3nm, turning and carrying out the temperature up of the temperature of a substrate 1 to 1050 degrees C. When the temperature of a substrate 1 amounts to 1050 degrees C, respectively nitrogen and hydrogen by part for part [ for 15l./], and 3l./as carrier gas with a sink it came out of 2l. a part for /and TMG by 40micromol/, ammonia was supplied, and GaN (barrier layer B) of undoping was succeedingly grown up by the thickness of 12nm. In this way, the barrier layer 6 with a thickness of 15nm it is thin from GaN of undoping was formed. And the well layer 7, the barrier layer 8, the well layer 9, and the barrier layer 10 were formed in order as carrier gas by dropping nitrogen to a part for 19l./, and ammonia's dropping substrate temperature even at 750 degrees C again with a sink by part for 1l./, and repeating the same procedure as the process of the well layer 5 and a barrier layer 6.

[0085] After forming a barrier layer 10, the temperature of a substrate 1 is kept at 1050 degrees C. Succeedingly nitrogen and hydrogen by part for part [ for 15l./], and 3l./respectively as carrier gas with a sink ammonia was come out of 2l. a part for /and TMG, a part for 40micromol/and TMA were come out of a part for 3micromol/, and  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  by 0.4micromol/, it supplied, and p mold cladding layer 11 which consists of  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  which made Mg dope was grown up by the thickness of 0.2 micrometers.

[0086] came supply of TMG, TMA, and  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  out of the stop after growing up p mold cladding layer 11, came nitrogen out of 18l. a part for /and ammonia by 2l./, even room temperature extent was made to cool the temperature of a substrate with a sink, and the wafer with which the laminating of the nitride semi-conductor was carried out on the substrate was picked out from the coil.

[0087] In addition, all of TMG which is an organometallic compound, TMI and TMA, and  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  are evaporating with hydrogen carrier gas, and they were supplied to the coil.

[0088] Thus, without giving annealing separately to the laminated structure which consists of a formed gallium nitride system compound semiconductor, on the front face, after carrying out the laminating of nickel (nickel) and the gold (Au) to the whole surface by the thickness of 5nm with vacuum deposition, respectively, the translucency electrode 12 was formed by the photolithography method and the wet etching method.

[0089] Then, the insulator layer (not shown) which consists of  $\text{SiO}_2$  with a CVD method was made to deposit by the thickness of 0.5 micrometers on the translucency electrode 12 and exposed p mold cladding layer 11, and the mask which consists the translucency electrode 12 of an insulator layer which exposes a part of front face of p mold cladding layer 11 to a wrap and coincidence by the photolithography method and the reactive-ion-etching method was formed.

[0090] Next, using the above-mentioned mask, by the reactive-ion-etching method using chlorine-based gas, p mold cladding layer 11, a MQW layer (5-10), and 2nd n mold cladding layer 4 were removed in a depth of about 0.4 micrometers, and the front face of 1st n mold cladding layer 3 was exposed from the front-face side of exposed p mold

cladding layer 11.

[0091] After the above-mentioned process, the insulator layer was removed by the wet etching method, and by vacuum deposition and the photolithography method, the laminating of the titanium (Ti) of 0.1-micrometer thickness and the Au of 0.5-micrometer thickness was carried out to the part on the front face of the translucency electrode 12, and a part of front face of 1st exposed n mold cladding layer 3, and it once considered as the p lateral electrode 13 and the n lateral electrode 14 a part of, respectively. Then, the insulating film (not shown) which consists of SiO<sub>2</sub> of 0.2-micrometer thickness which covers the front face of the translucency electrode 12 by the plasma-CVD method and the photolithography method was formed.

[0092] Then, the rear face of the substrate 1 of sapphire was ground, it was made thin and the scribe separated into about 100 micrometers in the shape of a chip. After turning the electrode forming face side upward and pasting up this chip on a stem, the p lateral electrode 13 and the n lateral electrode 14 of a chip were connected with the wire to the electrode on a stem, respectively, and resin mold was carried out after that, and the light emitting device was produced and it considered as the sample 3. When this light emitting device was driven by 20mA forward current, light was emitted in blue with a peak wavelength of 470nm. The radiant power output at this time was 4mW, and forward direction operating voltage was 3.8V.

[0093] (Example 3) It explains, referring to a drawing about the manufacture approach of the light emitting device using the nitride semi-conductor which is the 3rd example of this invention.

[0094] Drawing 5 is a sectional view showing the layer structure of the light emitting device which consists of a nitride semi-conductor with the MQW structure concerning the example 3 of this invention.

[0095] In the light emitting device which consists of a nitride semi-conductor with the MQW structure shown in the example 2, a prototype was built about the case where a substrate is a nitride semi-conductor, and the radiant power output was investigated. As an example, the nitride semi-conductor substrate produced the light emitting device which is GaN. By the HVPE method (hydride vapor growth), after carrying out the laminating of the GaN of 100-micrometer thickness on silicon on sapphire, in order to remove the irregularity on the front face of a substrate, the diamond slurry was used for the substrate and it performed polish with a depth of 10 micrometers. After polish removed the damage layer by machining generated on the GaN front face, finally removed silicon on sapphire, and used it as the GaN substrate 21. In order that the GaN substrate 21 might remove the organic substance and impurities, such as a lubricating oil at the time of polish, and a wax, it carried out organic washing and ultrapure water washing, and laid them in the substrate electrode holder within [ reaction ] an MOCVD system after desiccation.

[0096] After carrying out the temperature up of the temperature of the GaN substrate 21 from a room temperature to 1050 degrees C directly, respectively nitrogen and hydrogen by part for part [ for 13l./], and 3l./as carrier gas first, with a sink it came out by ten cc/, SiH<sub>4</sub> of the part 10 ppm dilution [ ammonia ] of 4l. a part for /and TMG for 80micromol/was supplied, and 1st n mold cladding layer 3 which consists of GaN which doped Si was grown up by the thickness of 2 micrometers.

[0097] After that, with the same growth procedure as an example 2, the laminating of 2nd



n mold cladding layer 4, the well layer 5, a barrier layer 6, the well layer 7, a barrier layer 8, the well layer 9, a barrier layer 10, and the Mg dope AlGa<sub>N</sub> cladding layer 11 was carried out one by one, and the translucency electrode 12, the p lateral electrode 13, and the n lateral electrode 14 were formed as an electrode process, the light emitting device was produced, and it considered as the sample 4. When this light emitting device was driven by 20mA forward current, light was emitted in blue with a peak wavelength of 470nm. The radiant power output at this time was 4mW, and forward direction operating voltage was 3.4V. In this case, the thing of the light emitting device (sample 3) using the silicon on sapphire which showed the radiant power output in the example 2, and equivalent level is obtained. From this, when a substrate was GaN, the luminous efficiency of a light emitting device improved sharply like the example 2, and it checked that forward direction operating voltage was reduced further.

[0098] In addition, although the gestalt of the operation explained above explained the example applied mainly to light emitting diode, not only light emitting diode but this invention can be applied to various kinds of semiconductor devices, such as semiconductor laser which used the nitride semi-conductor.

[0099]

[Effect of the Invention] The outstanding effectiveness that the crystallinity of a barrier layer can be raised and the luminous efficiency in the light emitting device which consists of said nitride semi-conductor can be raised is acquired at the same time it controls degradation of a well layer by growing up a barrier layer in the nitride semi-conductor which consists of multiplex quantum well structure (MQW) as mentioned above according to this invention, carrying out the temperature up of the substrate immediately after well layer growth.

[0100] Moreover, when forming a barrier layer thickly or increasing periodicity of MQW, the formation time amount of a MQW luminous layer can be shortened conventionally, and it becomes possible to reduce the manufacturing cost of the light emitting device which consists of a nitride semi-conductor.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-43618  
(P2002-43618A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	フィート* (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
H 0 1 S 5/343		H 0 1 S 5/343	5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-220454(P2000-220454)

(22) 出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 武石 英見

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 亀井 英徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

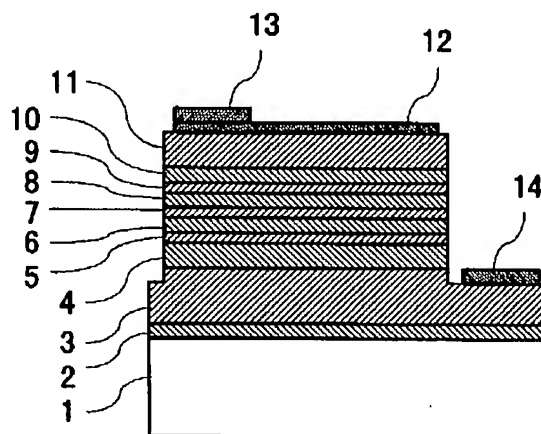
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 井戸層の劣化を抑制し、障壁層の結晶性を向上させることで、発光効率の向上したMQW発光層の製造方法を提供すること、MQW発光層の形成時間の短縮化により製造コストを低減した発光素子の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 井戸層5、7、9の成長後に、障壁層6、8、10の一部を昇温しながら成長し、さらに一定温度で障壁層6、8、10の一部を成長した後、再度降温する工程を繰り返すことにより、結晶性に優れ、発光効率の高いMQWを形成できる。さらに、井戸層5、7、9の成長後に、障壁層6、8、10の一部を昇温しながら成長し、さらに一定温度で障壁層6、8、10の一部を成長させる際に、成長速度を大きくすることにより、MQW発光層の形成時間を短縮化することができ、発光素子の製造コストを低減することが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板の上に、窒化物半導体からなる井戸層と、前記井戸層よりもバンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体からなる障壁層と、を交互に積層した多重量子井戸構造を有する窒化物半導体を製造する方法であって、第1の基板温度で前記井戸層を成長させる第1の工程と、前記第1の基板温度から前記第1の基板温度より高い第2の基板温度に向かって昇温しながら前記障壁層を成長させる第2の工程と、前記第2の基板温度から前記第1の基板温度に降温する第3の工程と、を順に繰り返すことによって多重量子井戸を形成することを特徴とする窒化物半導体の製造方法。

【請求項2】前記第2の工程により前記障壁層を成長させた後、前記第3の工程の前に、前記第2の基板温度を略一定に保った基板温度で更に前記障壁層を成長させる第4の工程を設けることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項3】前記第4の工程における前記障壁層の成長の少なくとも一部における成長速度が、前記第2の工程における前記障壁層の成長速度より大きいことを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項4】前記第4の工程における前記障壁層の成長時の少なくとも一部における雰囲気中の水素濃度が、前記第2の工程における前記障壁層の成長時の雰囲気中の水素濃度より大きいことを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項5】前記第4の工程における前記障壁層の成長時の少なくとも一部におけるIII族原料供給量に対するV族原料供給量の比（以下V/III比と呼ぶ）が、前記第2の工程における前記障壁層の成長時のV/III比より小さいことを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項6】前記井戸層が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、 $0 < x < 1$ ）であり、前記障壁層が $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$ （但し、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq y + z < 1$ 、 $x > y$ ）であることを特徴とする請求項1から5までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項7】前記障壁層がGaNであることを特徴とする請求項6に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項8】前記第1の基板温度が $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ であり、前記第2の基板温度が $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1から7までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項9】前記障壁層の成長開始時のGa原料供給量が、前記井戸層の成長時のGa原料供給量より少ないことを特徴とする請求項6から8までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項10】前記第3の工程において、前記第2の工程の少なくとも一部において、前記障壁層を成長させることを特徴とする請求項1から9までのいずれかに記載

の窒化物半導体の製造方法。

【請求項11】前記基板がサファイアまたはSiCを含み、前記第1の基板温度より低温の基板温度で前記基板の上に窒化物半導体を含むバッファ層を形成し、前記バッファ層の上に窒化物半導体を含む下地層を形成し、前記下地層の上に前記多重量子井戸を形成することを特徴とする請求項1から10までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項12】前記基板が窒化物半導体を含み、前記基板の上に窒化物半導体を含む下地層を形成し、前記下地層の上に前記多重量子井戸を形成することを特徴とする請求項1から10までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項13】前記基板がGaNであることを特徴とする請求項12に記載の窒化物半導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は発光ダイオードや半導体レーザダイオード等の光デバイスに利用される窒化物半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】III族元素としてAl、Ga、In等を含み、5族元素としてN等を含むAlGaInNで表される窒化物半導体は、可視光の発光デバイスや高温動作電子デバイス用の半導体材料として多用されるようになっており、青色や緑色の発光ダイオードや、青紫色のレーザダイオードの分野で実用化が進んでいる。

【0003】この窒化物半導体を用いた発光素子の製造においては、有機金属気相成長（MOCVD）法によって窒化物半導体薄膜結晶を成長させるのが近來では主流である。この方法は、サファイアやSiC、GaN等からなる基板を設置した反応管内にIII族元素の原料ガスとして有機金属化合物ガス（トリメチルガリウム（以下、「TMG」と略称する。）、トリメチルアルミニウム（以下、「TMA」と略称する。）、トリメチルインジウム（以下、「TMI」と略称する。）等）と、V族元素の原料ガスとしてアンモニアやヒドラジン等を供給し、基板温度をおよそ $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の高温で保持して、基板上にn型層と発光層とp型層とを成長させてこれらを積層形成するというものである。n型層の成長時にはn型不純物原料ガスとしてモノシラン（ $\text{SiH}_4$ ）やゲルマン（ $\text{GeH}_4$ ）等を、p型層の成長時にはp型不純物原料ガスとしてシクロペンタジエニルマグネシウム（ $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ）やジメチル亜鉛（ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ）等をIII族元素の原料ガスと同時に流しながら成長させる。

【0004】そして、この成長形成の後、n型層の表面およびp型層の表面のそれぞれにn側電極およびp側電極を形成し、チップ状に分離することによって、発光素子を得ることができる。

【0005】発光層は、所望の発光波長となるようにInの組成を調整したInGa<sub>x</sub>Nを用い、これを発光層よりバンドギャップエネルギーの大きいクラッド層で挟み込んだダブルヘテロ構造や、更に発光層を量子サイズ効果が生じるような薄い層で形成した量子井戸構造が一般的に用いられているが、最近では、発光効率の高い量子井戸構造の方が主流となっている。

【0006】この量子井戸構造は井戸層と呼ばれるバンドギャップエネルギーの小さい層を井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きい層で挟み込むことによって形成される。

【0007】また、井戸層が一つである単一量子井戸よりも発光効率の高い多重量子井戸(MQW)は、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<x<1) からなる井戸層と、In<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>Ga<sub>1-y-z</sub>N (0≤y<1, 0≤z<1, 0≤y+z<1, x>y) からなる障壁層を交互に積層することによって形成され、従来のMQWの作製方法としては以下の3通りに大別される。

【0008】第一の従来の技術は、特開平10-12922号公報に開示されている。これは、AlGa<sub>x</sub>Nからなる障壁層とInGa<sub>x</sub>Nからなる井戸層を交互に積層したMQWからなる窒化物半導体発光素子であり、MOCVD装置を用いて、サファイア基板上にAlNからなるバッファ層、SiをドーブしたGa<sub>x</sub>N層を順次に積層した後、MQWからなる発光層を積層し、その上にMgをドーブしたクラッド層及びコンタクト層を順次に積層したものである。

【0009】この発光素子におけるMQWの成長方法については、まず基板温度を1100℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>、アンモニア、TMG、TMAを導入してAl<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nからなる厚さ50Åの障壁層を形成し、続いて基板温度を800℃に下げて保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>、アンモニア、TMG、TMIを供給し、シリコンと亜鉛がドーブされたIn<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>Nからなる厚さ50Åの井戸層を形成する。そして、前記障壁層と前記井戸層を交互に成長し、全体の厚さが0.055μmのMQWからなる発光層を形成する。この時、障壁層は井戸層の成長速度と同じにしている。

【0010】この構造では、発光層に井戸層と障壁層との歪超格子からなるMQWを用いているため、転位の少ない良質な結晶を得ることができ、窒化物半導体発光素子の発光効率が向上することが示されている。

【0011】第二の従来の技術は、特開平10-135514号公報に開示されている。これは、前記発光素子のMQWの成長方法において、基板温度を900℃に保持し、N<sub>2</sub>、TMG、アンモニアを導入して厚さ3.5nmのGa<sub>x</sub>Nからなる障壁層を形成する。次に、基板温度を750℃に保持しN<sub>2</sub>、TMG、アンモニアの他に、TMIを導入して厚さ3.5nmのIn<sub>0.16</sub>Ga<sub>0.84</sub>Nからなる井戸層を形成する。そして、前記障壁層

と前記井戸層を交互に成長し、5層の障壁層と井戸層を形成する。さらに、基板温度を900℃に保持し、14nmのGa<sub>x</sub>Nからなる最上の障壁層を5段目の量子井戸層上に形成する。この時、障壁層は井戸層の成長速度と同じにしている。

【0012】この構造では、SiドーブのGa<sub>x</sub>N層およびMgドーブのクラッド層に接する側の層を障壁層とし、かつ各障壁層の厚みを均一にすることによって、発光する光の波長シフトが防止できることが示されている。第三の従来の技術は、特開平11-224972号公報に開示されている。これは、前記発光素子のMQWの成長方法において、基板温度を750℃に保持して、In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nからなる井戸層を25Åの膜厚で形成する。次に、TMIのモル比を変化させるのみで同じ基板温度で、In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>Nからなる障壁層を50Åの膜厚で形成する。この操作を13回繰り返して、最後に井戸層を形成し、総膜厚が0.1μmの多重量子井戸構造からなる活性層を形成する。この時、障壁層は井戸層の成長速度と同じにしている。

【0013】この例では、障壁層を井戸層よりもバンドギャップの大きいInGa<sub>x</sub>Nとして形成したものであり、井戸層の上にInGa<sub>x</sub>Nからなる障壁層を形成した場合、InGa<sub>x</sub>Nからなる障壁層はGa<sub>x</sub>NやAlGa<sub>x</sub>N結晶に比較して結晶が柔らかいため、MQWよりも上のクラッド層にクラックが発生し難くなり、前記クラッド層を厚くできるため、特に窒化物半導体からなる半導体レーザの高品質化に有効であることが示されている。

【0014】また、障壁層もInGa<sub>x</sub>Nの場合、井戸層と障壁層が同じ温度で成長できるため、先に形成した井戸層の分解が抑制されるので、結晶性のよいMQWを形成できるし、井戸層と障壁層を連続して成長できるので、MQWの成長時間も短縮できることが示されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述のようなMQWの形成方法においては以下のような問題点がある。

【0016】まず、第一の従来の技術においては、InGa<sub>x</sub>Nからなる井戸層を成長後、AlGa<sub>x</sub>Nからなる障壁層を成長させる基板温度(1100℃)まで昇温する過程において、井戸層が分解してしまうため、結晶性のすぐれた井戸層を成長させることは困難である。

【0017】次に、第二の従来の技術においても、InGa<sub>x</sub>Nからなる井戸層を成長後、Ga<sub>x</sub>Nからなる障壁層を成長させる基板温度(900℃)まで昇温する過程において、少なくとも井戸層の分解が発生するため、結晶性のすぐれた井戸層を成長させることは困難である。

【0018】一方、第三の従来の技術においては、井戸層と障壁層を成長させる基板温度が同じであるため、井戸層の分解は少ない。しかしながら、MQWにおいて、

障壁層が十分機能するためには、障壁層は井戸層に比較して十分低いIn組成にする必要がある。この例では、障壁層のIn組成は0.01であり、このような低いIn組成を制御することは困難である。

【0019】また、前記障壁層のInGa<sub>N</sub>は、実質的にはGa<sub>N</sub>に近い結晶である。これより、Ga<sub>N</sub>に近い結晶である障壁層を井戸層と同じ基板温度(750℃)で成長させることになるため、障壁層の結晶性は従来の技術1の1100℃付近で成長した場合に比較して悪くなる。

【0020】このように、従来のMQWの製造方法では、障壁層の結晶性向上のために、障壁層を成長させる基板温度を井戸層を成長させる基板温度よりも上げると井戸層が劣化し、障壁層と井戸層を同じ基板温度で成長させると、障壁層の結晶性が不十分となり、MQWの品質が低下するという問題があった。

【0021】また、高品質なMQWを作製するためには、障壁層は井戸層に比較して厚く形成する必要がある。前記3つの従来の技術に共通するように、障壁層と井戸層を同じ成長速度で成長させる方法では、障壁層を厚くした場合やMQWの周期数を増やした場合に成長時間が長くなり、MQWの製造コストが高くなる上、MQWの結晶性が低下するという問題があった。

【0022】本発明において解決すべき課題は、井戸層の劣化を抑制し、かつ障壁層の結晶性を向上させることで、発光効率の向上したMQWの製造方法を提供することと、MQWの形成時間の短縮化により製造コストを低減した窒化物半導体からなる発光素子の製造方法を提供することである。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、MQWの製造方法(特に、基板温度、成長速度、雰囲気の水素濃度及びV/III比)について鋭意検討を行った。その結果、井戸層の成長に適した基板温度で井戸層を成長させた後に、基板を昇温しながら障壁層の一部(以下、「障壁層A」と略称する。)を成長し、さらに昇温後に略一定の基板温度で障壁層の一部(以下、「障壁層B」と略称する。)を成長した後、基板温度を井戸層を成長させる温度まで降温し、井戸層を成長させるといった工程を繰り返すことにより、結晶性に優れ、発光効率の高いMQW発光層を形成できることを見出した。

【0024】次に、障壁層Bを成長させる際に、雰囲気の水素濃度を障壁層Aを成長させる場合よりも高くすることや、V/III比を障壁層Aを成長させる場合よりによって、障壁層Bの結晶性を改善できることを見出した。

【0025】また、障壁層Bを成長させる際に、井戸層および障壁層Aよりも速い成長速度で成長させることや、障壁層Bを成長した後、井戸層を成長させる基板温度まで降温する際にも、少なくとも障壁層の一部を成長

させる工程を加えることによって、障壁層が厚い場合や、MQWの周期数が多い場合でも、MQWの形成時間がさらに短縮できることを見出した。

【0026】このような構成によれば、MQWの形成時において、井戸層の分解を抑制できると同時に、障壁層の結晶性を向上させることができ、発光効率の高いMQW発光層を作製することが可能となる。また、MQW発光層の形成時間を短縮化することができるため、窒化物半導体からなる発光素子の製造コストを低減することが可能となる。

【0027】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の発明は、基板の上に、窒化物半導体からなる井戸層と、前記井戸層よりもバンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体からなる障壁層と、を交互に積層した多重量子井戸構造を有する窒化物半導体を製造する方法であって、第1の基板温度で前記井戸層を成長させる第1の工程と、前記第1の基板温度から前記第1の基板温度より高い第2の基板温度に向かって昇温しながら前記障壁層を成長させる第2の工程と、前記第2の基板温度から前記第1の基板温度に降温する第3の工程と、を順に繰り返すことによって多重量子井戸を形成することを特徴とする窒化物半導体の製造方法である。

【0028】この方法は、井戸層の成長直後より、昇温しながら障壁層を成長させるので、昇温時におけるInGa<sub>N</sub>からなる井戸層の分解が抑制できると同時に、障壁層の結晶性を高めることができるという作用を有する。

【0029】請求項2に記載の発明は、前記第2の工程により前記障壁層を成長させた後、前記第3の工程の前に、前記第2の基板温度を略一定に保った基板温度で更に前記障壁層を成長させる第4の工程を設けることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体の製造方法であり、井戸層を成長させる基板温度より高い基板温度で保持した状態において、障壁層の一部を成長させるので、障壁層の結晶性をさらに高めることができるという作用を有する。

【0030】請求項3に記載の発明は、前記第4の工程における前記障壁層の成長の少なくとも一部における成長速度が、前記第2の工程における前記障壁層の成長速度より大きいことを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体の製造方法であり、井戸層よりも相対的に厚い障壁層や周期数の多いMQWを短時間で成長でき、トータルのMQWの成長時間を短縮できるため、MQWからなる窒化物半導体の製造コストを低減できるという作用を有する。

【0031】請求項4に記載の発明は、前記第4の工程における前記障壁層の成長時の少なくとも一部における雰囲気中の水素濃度が、前記第2の工程における前記障壁層の成長時の雰囲気中の水素濃度より大きいことを特

微とする請求項2に記載の窒化物半導体の製造方法であり、前記第4の工程で水素濃度を高めることにより、基板表面での原子のマイグレーションが促進され、障壁層の結晶性をさらに高めることができるという作用を有する。

【0032】請求項5に記載の発明は、前記第4の工程における前記障壁層の成長時の少なくとも一部におけるIII族原料供給量に対するV族原料供給量の比（以下V/III比と呼ぶ）が、前記第2の工程における前記障壁層の成長時のV/III比より小さいことを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体の製造方法であり、障壁層Bを成長させる際に、障壁層Bの結晶性を悪化させずにアンモニアの供給量を大幅に低減でき、MQWからなる窒化物半導体の製造コストを低減できるという作用を有する。

【0033】請求項6に記載の発明は、前記井戸層が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、 $0 < x < 1$ ）であり、前記障壁層が $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$ （但し、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq y + z < 1$ 、 $x > y$ ）であることを特徴とする請求項1から5までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法であり、井戸層及び障壁層を構成する窒化物半導体材料を上記の材料に限定することで、MQWを高品質化することができ、光学的特性のすぐれたMQWからなる窒化物半導体を作製できるという作用を有する。

【0034】請求項7に記載の発明は、前記障壁層がGaNであることを特徴とする請求項6に記載の窒化物半導体の製造方法であり、障壁層の結晶性をさらに高めることができ、光学特性のすぐれたMQWからなる窒化物半導体を作製できるという作用を有する。

【0035】請求項8に記載の発明は、前記第1の基板温度が $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ であり、前記第2の基板温度が $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1から7までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法であり、前記第1の基板温度および前記第2の基板温度を上記の範囲に限定することにより、結晶性のすぐれた井戸層及び障壁層を作製できるという作用を有する。

【0036】請求項9に記載の発明は、前記障壁層の成長開始時のGa原料供給量が、前記井戸層の成長時のGa原料供給量より少ないことを特徴とする請求項6から8までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法であり、井戸層の劣化が抑制できると同時に、障壁層の結晶性を高めることができるという作用を有する。

【0037】請求項10に記載の発明は、前記第3の工程において、前記第2の工程の少なくとも一部において、前記障壁層を成長させることを特徴とする請求項1から9までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法であり、降温時にも障壁層の一部を成長させることにより、特に障壁層を厚くする場合やMQWの周期数を多くする場合でもMQWの形成時間を短縮化することができ、MQWからなる窒化物半導体の製造コストを低減す

ることできるという作用を有する。

【0038】請求項11に記載の発明は、前記基板がサファイアまたはSiCを含み、前記第1の基板温度より低温の基板温度で前記基板の上に窒化物半導体を含むバッファ層を形成し、前記バッファ層の上に窒化物半導体を含む下地層を形成し、前記下地層の上に前記多重量子井戸を形成することを特徴とする請求項1から10までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法であり、高い結晶性をもつ下地層を作製でき、その上に成長させるMQWを高品質化できるため、MQWからなる発光層をもつ窒化物半導体発光素子の発光効率を高めることができるという作用を有する。

【0039】請求項12に記載の発明は、前記基板が窒化物半導体を含み、前記基板の上に窒化物半導体を含む下地層を形成し、前記下地層の上に前記多重量子井戸を形成することを特徴とする請求項1から10までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法であり、さらに高い結晶性をもつ下地層を作製でき、その上に成長させるMQWを高品質化できるため、MQWからなる発光層をもつ窒化物半導体発光素子の発光効率を高めることができるという作用を有する。

【0040】請求項13に記載の発明は、前記基板がGaNであることを特徴とする請求項12に記載の窒化物半導体の製造方法であり、基板と前記下地層が同一材料であるため、さらに高い結晶性をもつ下地層を作製でき、その上に成長させるMQWを高品質化できるため、MQWからなる発光層をもつ窒化物半導体発光素子の発光効率を高めることができるという作用を有する。

【0041】以下に、本発明の実施の形態の具体例を、図面を参照しながら説明する。

【0042】図1には、本発明の一実施の形態に係るMQWからなる窒化物半導体発光素子の層構造を表す断面図を示す。

【0043】この発光素子は、サファイアからなる基板1の上に、GaNからなるバッファ層2と、GaNからなる第1のn型クラッド層3と、AlGaNからなる第2のn型クラッド層4と、InGaNからなる井戸層5およびGaNからなる障壁層6を交互に成長させたMQW層（5～10）と、AlGaNからなるp型クラッド層11とが順に積層されている。また、p型クラッド層11の表面には透光性電極12、p側電極13が順に形成され、第1のn型クラッド層3の表面にはn側電極14が形成されている。

【0044】この発光素子におけるMQWは、MOCVD法を用いて、以下の方法によって作製される。

【0045】まず、反応管内に十分洗浄したサファイアからなる基板1を装入し、反応管内に窒素と水素を流しながら、基板1を約 $1050^\circ\text{C}$ で10分間加熱し、基板1の表面のクリーニングを行う。

【0046】次に、基板1の温度を $550^\circ\text{C}$ まで降下さ



せ、窒素、TMG、アンモニアをそれぞれ流してGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層2を基板1の上に形成する。バッファ層2を形成後は、窒素とアンモニアをそれぞれを流しながら基板1の温度を1050℃まで昇温し、この温度下において、窒素、水素、TMG、アンモニア、SiH<sub>4</sub>をそれぞれ流して第1のn型Ga<sub>0.5</sub>Nクラッド層3を形成する。第1のn型Ga<sub>0.5</sub>Nクラッド層3を形成後は、引き続き1050℃において、窒素、水素、TMG、TMA、アンモニアをそれぞれ流して第2のn型AlGa<sub>0.5</sub>Nクラッド層4を形成する。

【0047】次に、水素、TMG、TMAの各供給を止めて、基板1の温度を750℃まで下げ、窒素、TMG、TMI、アンモニアをそれぞれ流して、InGa<sub>0.5</sub>Nからなる井戸層5を形成する。

【0048】その後、TMIの供給のみを止めて、引き続き、基板温度を750℃から1050℃まで昇温しながら障壁層Aを形成し、更に1050℃において、窒素、水素、TMG、アンモニアをそれぞれ流しながら、障壁層Bを形成し、障壁層Aと障壁層Bを合わせて障壁層6とする。次に、水素とTMGの供給を止め、基板1の温度を750℃まで下げる。あとは、井戸層5と障壁層6と同様の手順を繰返し、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10を順次積層し、MQWを形成する。この方法によれば、井戸層の分解が抑制できると同時に、障壁層の結晶性を高めることができる。

【0049】本発明者らの知見によれば、障壁層Bの成長速度は障壁層Aの成長速度より大きくすることが望ましい。具体的には、障壁層Aの成長速度は0.01μm/h～0.5μm/hであるのに対し、障壁層Bの成長速度は0.1μm/h～10μm/hであることが好ましい。障壁層Bの成長速度が0.1μm/hよりも小さいとMQWの形成に時間がかかり過ぎるし、10μm/hより大きいと障壁層Bの結晶性が悪化する。障壁層の膜厚は井戸層に比較して厚く形成する必要があり、特に、障壁層Bの成長時に、障壁層Aよりも高い成長速度とすることによって、高温（概略一定温度）での成長速度が大きくなるので、障壁層の結晶性が向上すると同時に、障壁層を厚くする場合や、MQWの周期数を増やす場合に、成長時間を従来よりも短縮することができ、MQWからなる窒化物半導体の製造コストを低減できる。

【0050】次に、障壁層Bの成長時の雰囲気の水素濃度は障壁層Aの成長時の雰囲気の水素濃度よりも高くすることが望ましい。具体的には、障壁層Aの成長時の雰囲気の水素濃度が0%～5%であるのに対し、障壁層Bの成長時の雰囲気の水素濃度は5%～70%が好ましい。ここで、水素濃度は水素ガスの容量比である。障壁層Bの成長時の雰囲気の水素濃度が5%より低い場合は、障壁層Bの結晶性が悪化するし、70%以上では、基板面内での膜厚等の均一性が悪化する。

【0051】障壁層Aにおいては、井戸層の分解を抑制

することが重要となるため、障壁層の成長時の雰囲気の水素濃度は低い方が、井戸層の分解が抑えられる。これに対し、障壁層Bは障壁層の結晶性を向上させることが重要となるため、高温（1050℃）で障壁層Aよりも成長時の雰囲気の水素濃度を高めることにより、成長表面でのマイグレーションを促進し、障壁層の結晶性を向上させることができる。

【0052】次に、障壁層Bの成長時のV/III比は障壁層Aの成長時のV/III比よりも小さくすることが望ましい。具体的には、障壁層AのV/III比が $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ であるのに対し、障壁層BのV/III比は $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ が好ましい。障壁層BのV/III比が $5 \times 10^2$ よりも小さい場合は、障壁層Bの成長時に成長表面での窒素分圧不足によりピット等が発生しやすくなり、 $1 \times 10^4$ 以上になると成長表面の極性が窒素面となることにより障壁層Bの表面モフォロジーが悪化ようになる。

【0053】次に、MQWの井戸層は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < y$ )、障壁層は $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$  ( $0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq y + z < 1, x > y$ )とすることが望ましい。井戸層の成長直後に昇温しながら障壁層の一部を成長させるので、障壁層の材料を窒化物半導体、すなわち $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$  ( $0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq y + z < 1, x > y$ )とすることにより、井戸層の劣化が抑制されると同時に、障壁層の結晶性も高めることができるため、発光特性のすぐれたMQWからなる窒化物半導体を作製することができる。

【0054】また、障壁層をGa<sub>0.5</sub>Nとすれば、障壁層の結晶性をさらに高めることができる。

【0055】次に、基板温度については、井戸層は500℃～900℃の範囲が望ましい。井戸層では、成長時においても分解が発生するので、900℃よりも高いとInGa<sub>0.5</sub>Nの分解が促進されて井戸層がほとんど成長しなくなり、500℃よりも低いと井戸層の結晶性が悪くなる。一方、昇温後の基板温度は800℃～1200℃が望ましい。基板温度がより高い方が障壁層の結晶性は向上するが1200℃よりも高いと、ウェハの表面荒れが発生するし、MOCVD装置の基板加熱源への負荷も大きくなり、好ましくない。また、基板温度が800℃よりも低いと、十分な結晶性をもつ障壁層が成長できない。

【0056】次に、少なくとも障壁層Aの成長開始時のGa原料供給量は井戸層のGa原料供給量より少なくすることが望ましい。具体的には、井戸層成長時のTMG供給量が2μmol/分～10μmol/分であるのに対し、障壁層Aの成長開始時のTMG供給量は0.4μmol/分～4μmol/分が好ましい。障壁層Aの成長開始時のTMG供給量が0.4μmol/分よりも小さいと、障壁層Aを成長させる際、井戸層の分解を抑制することが困難となるし、4μmol/分よりも大きい

と、障壁層Aの結晶性が悪化する。これは、障壁層AのTMG供給量を増やすと井戸層の分解は抑制され易くなるが、障壁層を低温で比較的速い成長速度で成長させることになるので、障壁層の結晶性がより悪化するためである。

【0057】また、障壁層Aを基板温度を昇温させながら成長させる際に、基板温度の上昇に伴い、障壁層Aの成長速度を徐々に速めることもできる。この場合、Ga原料供給量は障壁層Aの成長開始初期は0.4  $\mu\text{mol}/\text{分}$ ～4  $\mu\text{mol}/\text{分}$ で、障壁層Aの成長終了直前では20  $\mu\text{mol}/\text{分}$ ～100  $\mu\text{mol}/\text{分}$ とすることができ

【0058】次に、井戸層を成長させる基板温度よりも高い基板温度で障壁層を成長した後、基板温度を井戸層を成長させる温度まで降温する際にも、少なくとも障壁層の一部を成長させることが、成長時間短縮の点で望ましい。前記降温時は井戸層成長後の昇温時に比較して井戸層への影響（結晶性の劣化）が少なくなるため、前記昇温時に比較して、成長速度を早くできるという利点がある。なお、高温の方が障壁層の結晶性がよいことは明らかなため、降温開始時の成長速度を早くし、温度の低下と共に徐々に成長速度を遅くすることも可能である。これにより、MQWの成長時間が短縮され、MQW発光層からなる窒化物半導体の製造コストを低減すること

【0059】次に、基板はサファイアやSiCを用い、その上にバッファ層を積層し、さらに窒化物半導体からなる下地層を成長させることにより、高い結晶性をもつ下地層を成長させることができ、その上に成長させるMQWの品質が向上するため、MQWからなる窒化物半導体の発光効率を高めることができる。

【0060】さらに、基板を窒化物半導体基板とすることができる。これにより、基板と下地層の格子定数差および熱膨脹係数差を従来よりも減らすことができ、窒化物半導体からなる下地層の結晶性をさらに高めることができる。これにより、前記下地層の上に成長させるMQWの品質がさらに向上するため、MQWからなる窒化物半導体の発光効率を高めることができる。

【0061】また、MQWの下地層は一般的にGaNが用いられており、基板をGaNとすることにより、基板と下地層が同一材料となり、さらに結晶性にすぐれた下地層を成長できるため、その上に積層するMQWの品質をさらに高めることができ、MQWからなる窒化物半導体の発光効率を高めることができる。

【0062】上記以外にもサファイア、SiC、GaAs等の基板上に厚膜のGaNを積層したGaN積層基板を用いてもよいし、前記のGaN積層基板や前記の窒化物半導体基板上にSiO<sub>2</sub>等のマスクでパターニングしたものを基板として用いても同様にMQWからなる窒化物半導体の発光効率を高めることができる。

【0063】

【実施例】以下、本発明のMQW構造をもつ窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法の具体例について図面を参照しながら説明する。

【0064】（実施例1）図2は、本発明の実施例1に係るMQWからなる窒化物半導体の層構造を表す断面図であり、図3は、本発明の実施例1に係るMQWからなる窒化物半導体の成長プロファイル（基板温度、成長速度、水素濃度、アンモニア流量）を示す図である。

【0065】まず、表面を鏡面に仕上げられたサファイアの基板1をMOCVD装置の反応管内の基板ホルダーに載置した後、基板1の温度を1000℃に保ち、窒素を5リットル/分、水素を5リットル/分、で流しながら基板1を10分間加熱することにより、基板1の表面に付着している有機物等の汚れや水分を取り除いた。

【0066】次に、基板1の温度を550℃にまで降下させ、キャリアガスとして窒素を16リットル/分、アンモニアを4リットル/分、TMGを40  $\mu\text{mol}/\text{分}$ で供給して、GaNからなるバッファ層2を25 nmの厚さで成長させた。

【0067】次に、TMGの供給のみを止めて基板1の温度を1050℃まで昇温させた後、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80  $\mu\text{mol}/\text{分}$ で供給して、アンドープのGaNからなる下地層22を2  $\mu\text{m}$ の厚さで成長させた。

【0068】下地層22を成長後、TMGの供給を止め、基板1の温度を750℃にまで降下させ、この温度に維持して、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを4  $\mu\text{mol}/\text{分}$ 、TMIを5  $\mu\text{mol}/\text{分}$ で供給して、アンドープのIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nからなる量子井戸構造の井戸層5を2 nmの厚さで成長させた。

【0069】井戸層5を成長後、TMIの供給を止め、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを2  $\mu\text{mol}/\text{分}$ で供給して、基板1の温度を1050℃に向けて昇温させながら、引き続きアンドープのGaN（障壁層A）を3 nmの厚さで成長させ、基板1の温度が1050℃に達したら、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40  $\mu\text{mol}/\text{分}$ で供給して、引き続きアンドープのGaN（障壁層B）を12 nmの厚さで成長させた。こうしてアンドープのGaNからなる厚さ15 nmの障壁層6を形成した。そして、キャリアガスとして窒素を19リットル/分、アンモニアを1リットル/分で流しながら、基板温度を再度750℃にまで降下させ、井戸層5と障壁層6の製法と同様の手順を繰り返すことにより、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10を形成した。



13

【0070】障壁層10を成長後は、基板1の温度を1050℃に保ち、引き続き、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80 $\mu$ mol/分、で供給して、アンドープのGa<sub>0.15</sub>Nからなるキャップ層23を100nm成長させた。

【0071】このようにして、3層の井戸層からなるMQWを形成し、試料1とした。

【0072】(比較例1)上記の実施例1の製造方法の中のMQWを形成する工程において、下地層22を成長後、TMGの供給を止め、基板1の温度を750℃にまで降下させ、750℃において、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを4 $\mu$ mol/分、TMIを5 $\mu$ mol/分、で供給して、アンドープのIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nからなる単一量子井戸構造の井戸層5を2nmの厚さで成長させた。次に、基板温度は750℃のまま保持し、キャリアガスとして窒素を14リットル/分で流しながら、アンモニアを6リットル/分、TMGを2 $\mu$ mol/分で供給してアンドープのGa<sub>0.15</sub>Nを15nmの厚さで成長させ、障壁層6とした。

【0073】以降、井戸層5と障壁層6の製法と同様の手順を繰り返すことにより、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10を順次に形成した。

【0074】次に、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを1リットル/分で流しながら、基板1の温度を1050℃まで昇温させ、昇温後はキャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80 $\mu$ mol/分、で供給してキャップ層23を100nm積層した。

【0075】このようにして、実施例1と同一構造の3層の井戸層からなるMQWを形成し、試料2とした。

【0076】まず、実施例1の試料1と、比較例1の試料2についてフォトルミネッセンス(PL)測定装置を用いて光学特性の比較を行なった。PL測定装置に用いた励起光はHe-Cdレーザ(波長325nm)で、励起強度は10mWとした。

【0077】図4は、試料1および試料2のフォトルミネッセンススペクトルを示す図である。試料1のPLスペクトル31は試料2のPLスペクトル32に比較して約4倍の発光強度であった。これは、試料1の方がより高い温度で障壁層を成長したので、MQWの結晶性が向上したためと考えられる。また、昇温後(1050℃の一定温度)に障壁層の成長速度を20倍に高めることにより、試料1のMQWの成長時間が試料2よりも約30分間短縮できた。

【0078】(実施例2)本発明の第2の実施例である窒化物半導体を用いた発光素子の製造方法について図1を参照しながら説明する。

14

【0079】先ず、表面を鏡面に仕上げられたサファイアの基板1をMOCVD装置の反応管内の基板ホルダーに載置した後、基板1の温度を1000℃に保ち、窒素を5リットル/分、水素を5リットル/分、で流しながら基板を10分間加熱することにより、基板1の表面に付着している有機物等の汚れや水分を取り除いた。

【0080】次に、基板1の温度を550℃にまで降下させ、キャリアガスとして窒素を16リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを40 $\mu$ mol/分、で供給して、アンドープのGa<sub>0.15</sub>Nからなるバッファ層2を25nmの厚さで成長させた。

【0081】次に、TMGの供給を止めて1050℃まで昇温させた後、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80 $\mu$ mol/分、10ppm希釈のSiH<sub>4</sub>を10cc/分、で供給して、SiをドーパしたGa<sub>0.15</sub>Nからなる第1のn型クラッド層3を2 $\mu$ mの厚さで成長させた。

【0082】第1のn型クラッド層3を成長後、基板1の温度を1050℃に保ち、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 $\mu$ mol/分、TMAを3 $\mu$ mol/分、で供給して、アンドープのAl<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nからなる第2のn型クラッド層4を20nmの厚さで成長させた。

【0083】第2のn型クラッド層4を成長後、TMGとSiH<sub>4</sub>の供給を止め、基板温度を750℃にまで降下させ、750℃において、キャリアガスとして窒素を14リットル/分で流しながら、アンモニアを6リットル/分、TMGを4 $\mu$ mol/分、TMIを5 $\mu$ mol/分、で供給して、アンドープのIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nからなる量子井戸構造の井戸層5を2nmの厚さで成長させた。

【0084】井戸層5を成長後、TMIの供給を止め、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを2 $\mu$ mol/分で供給して、基板1の温度を1050℃に向けて昇温させながら、引き続きアンドープのGa<sub>0.15</sub>N(障壁層A)を3nmの厚さで成長させ、基板1の温度が1050℃に達したら、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 $\mu$ mol/分、で供給して、引き続きアンドープのGa<sub>0.15</sub>N(障壁層B)を12nmの厚さで成長させた。こうしてアンドープのGa<sub>0.15</sub>Nからなる厚さ15nmの障壁層6を形成した。そして、キャリアガスとして窒素を19リットル/分、アンモニアを1リットル/分で流しながら、基板温度を再度750℃にまで降下させ、井戸層5と障壁層6の製法と同様の手順を繰り返すことにより、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10を順に形成した。

15

【0085】障壁層10を形成後は、基板1の温度を1050℃に保ち、引き続き、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 $\mu$ mol/分、TMAを3 $\mu$ mol/分、Cp<sub>2</sub>Mgを0.4 $\mu$ mol/分、で供給して、MgをドーピングさせたAl<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nからなるp型クラッド層11を0.2 $\mu$ mの厚さで成長させた。

【0086】p型クラッド層11を成長後、TMGとTMAとCp<sub>2</sub>Mgの供給を止め、窒素を18リットル/分、アンモニアを2リットル/分、で流しながら、基板の温度を室温程度にまで冷却させて、基板の上に窒化物半導体が積層されたウェハを反応管から取り出した。

【0087】尚、有機金属化合物であるTMGと、TM<sub>1</sub>と、TMAと、Cp<sub>2</sub>Mgはすべて水素キャリアガスによって気化することで、反応管に供給した。

【0088】このようにして形成した窒化ガリウム系化合物半導体からなる積層構造に対して、別途アニールを施すことなく、その表面上に、蒸着法により、ニッケル(Ni)と金(Au)をそれぞれ5nmの厚さで全面に積層した後、フォトリソグラフィ法とウェットエッチング法により、透光性電極12を形成した。

【0089】この後、透光性電極12と露出したp型クラッド層11の上にCVD法によりSiO<sub>2</sub>からなる絶縁膜(図示せず)を0.5 $\mu$ mの厚さで堆積させ、フォトリソグラフィ法と反応性イオンエッチング法により、透光性電極12を覆うと同時にp型クラッド層11の表面の一部を露出させる絶縁膜からなるマスクを形成した。

【0090】次に、上記のマスクを用いて、塩素系ガスをを用いた反応性イオンエッチング法により、露出させたp型クラッド層11の表面側から、p型クラッド層11とMQW層(5~10)と第2のn型クラッド層4を約0.4 $\mu$ mの深さで除去して、第1のn型クラッド層3の表面を露出させた。

【0091】上記の工程の後、一旦、絶縁膜をウェットエッチング法により除去して、蒸着法およびフォトリソグラフィ法により、透光性電極12の表面上の一部と、露出させた第1のn型クラッド層3の表面の一部とに、0.1 $\mu$ m厚のチタン(Ti)と0.5 $\mu$ m厚のAuを積層して、それぞれp側電極13とn側電極14とした。その後、プラズマCVD法とフォトリソグラフィ法により、透光性電極12の表面を被覆する0.2 $\mu$ m厚のSiO<sub>2</sub>からなる絶縁性膜(図示せず)を形成した。

【0092】この後、サファイアの基板1の裏面を研磨して100 $\mu$ m程度にまで薄くし、スクライブによりチップ状に分離した。このチップを電極形成面側を上向きにしてステムに接着した後、チップのp側電極13とn側電極14をそれぞれステム上の電極にワイヤで結線し、その後樹脂モールドして発光素子を作製し、試料3

16

とした。この発光素子を20mAの順方向電流で駆動したところ、ピーク波長470nmの青色で発光した。このときの発光出力は4mWであり、順方向動作電圧は3.8Vであった。

【0093】(実施例3)本発明の第3の実施例である窒化物半導体を用いた発光素子の製造方法について図面を参照しながら説明する。

【0094】図5は本発明の実施例3に係るMQW構造をもつ窒化物半導体からなる発光素子の層構造を表す断面図である。

【0095】実施例2に示したMQW構造をもつ窒化物半導体からなる発光素子において、基板が窒化物半導体の場合について試作し、発光出力を調べた。例として、窒化物半導体基板がGaNである発光素子を作製した。基板は、HVPE法(ハイドライド気相成長)により、サファイア基板上に100 $\mu$ m厚のGaNを積層した後、基板表面の凹凸を除去するために、ダイヤモンドスラリーを用いて深さ10 $\mu$ mの研磨を行なった。研磨後は、GaN表面に発生した機械加工によるダメージ層を除去し、最後にサファイア基板を除去してGaN基板21とした。GaN基板21は研磨時の潤滑油、ワックス等の有機物や不純物を除去するため、有機洗浄および超純水洗浄を実施し、乾燥後に、MOCVD装置の反応管内の基板ホルダーに載置した。

【0096】まず、GaN基板21の温度を室温から直接1050℃まで昇温させた後、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80 $\mu$ mol/分、10ppm希釈のSiH<sub>4</sub>を10cc/分、で供給して、SiをドーピングしたGaNからなる第1のn型クラッド層3を2 $\mu$ mの厚さで成長させた。

【0097】その後は、実施例2と同様の成長手順により、第2のn型クラッド層4、井戸層5、障壁層6、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10、MgドーピングAlGaNクラッド層11を順次に積層し、電極プロセスとして透光性電極12、p側電極13、n側電極14を形成して発光素子を作製し、試料4とした。この発光素子を20mAの順方向電流で駆動したところ、ピーク波長470nmの青色で発光した。このときの発光出力は4mWであり、順方向動作電圧は3.4Vであった。この場合、発光出力は実施例2で示したサファイア基板を用いた発光素子(試料3)と同等レベルのものが得られている。これより、基板がGaNの場合、実施例2と同様に発光素子の発光効率が大幅に向上し、順方向動作電圧がさらに低減されることを確認した。

【0098】なお、以上説明した実施の形態では主として発光ダイオードに適用した例を説明したが、本発明は発光ダイオードに限らず、窒化物半導体を用いた半導体レーザ等の各種の半導体素子に適用することも可能である。

【0099】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、多重量子井戸構造（MQW）からなる窒化物半導体において、井戸層成長直後に基板を昇温しながら障壁層を成長させることによって、井戸層の劣化を抑制すると同時に、障壁層の結晶性を向上させることができ、前記窒化物半導体からなる発光素子における発光効率を向上させることができるという優れた効果が得られる。

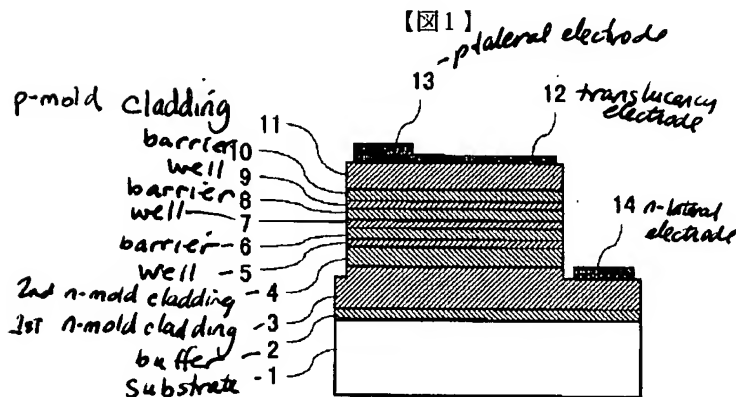
【0100】また、障壁層を厚く形成したり、MQWの周期数を増やしたりする場合に、MQW発光層の形成時間

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係るMQWからなる窒化物半導体発光素子の層構造を表す断面図

【図2】本発明の実施例1に係るMQWからなる窒化物半導体の層構造を表す断面図

【図3】本発明の実施例1に係るMQWからなる窒化物半導体の成長プロファイル（基板温度、成長速度、水素濃度、アンモニア流量）を示す図

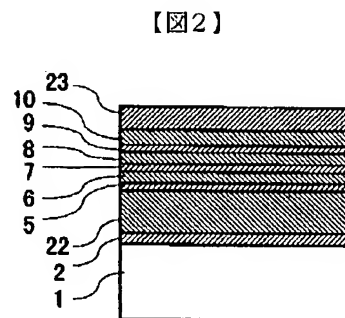


【図4】試料1および試料2のフォトルミネッセンスベクトルを示す図

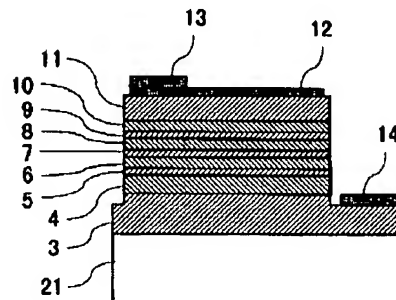
【図5】本発明の実施例3に係るMQW構造をもつ窒化物半導体からなる発光素子の層構造を表す断面図

【符号の説明】

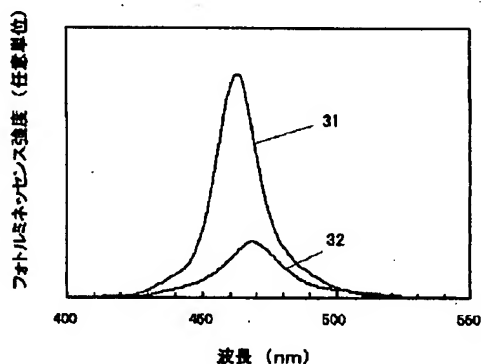
- 1 基板
- 2 バッファ層
- 3 第1のn型クラッド層
- 4 第2のn型クラッド層
- 5、7、9 井戸層
- 6、8、10 障壁層
- 11 p型クラッド層
- 12 透光性電極
- 13 p側電極
- 14 n側電極
- 21 GaN基板
- 22 下地層
- 23 キャップ層
- 31 試料1のPL強度
- 32 試料2のPL強度



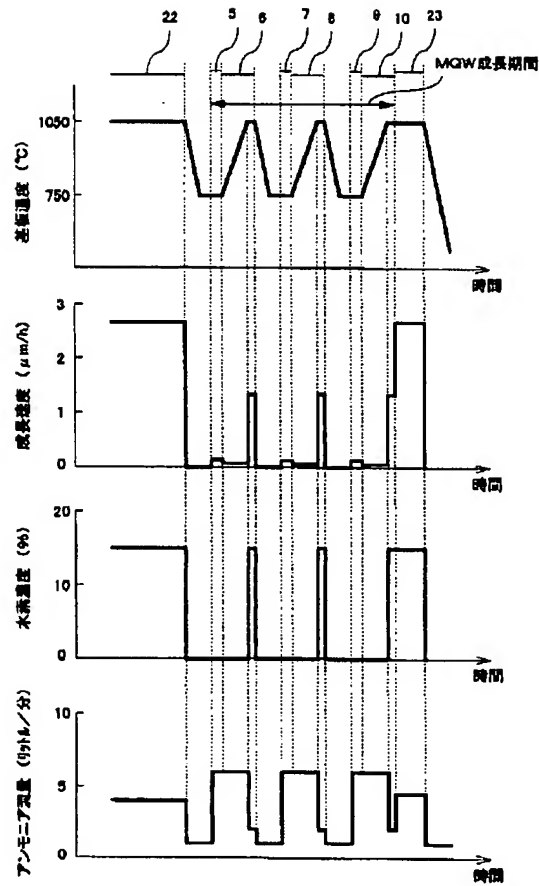
【図5】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 品川 修一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA13 AA17 AA18 BA08  
BA11 BA38 BB12 CA04 CA05  
DA03 FA10 HA01 JA06 JA10  
JA12 LA11 LA12 LA18  
5F041 AA03 AA40 CA05 CA33 CA34  
CA40 CA46 CA57 CA65 CA74  
CA82 CA88 CA92 DA07  
5F045 AA04 AB17 AB18 AC01 AC08  
AC12 AC19 AD09 AD10 AD11  
AD12 AD13 AD14 AD15 AD16  
AF02 AF04 AF09 BB12 BB13  
CA10 CA12 DA53 DA55 EE12  
EK27 EK28  
5F073 AA74 CA07 CB05 CB07 DA05  
DA25 DA35 EA28